

ROYAUME DE BELGIQUE

N° 667.158



Classification Internationale:

Brevet mis en lecture le :

16-11-1965

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

*Vu le procès-verbal dressé le 20 juillet 1965 à 15 h 10
au Service de la Propriété industrielle;*

ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: GENERAL ANILINE & FIL
CORPORATION,
140 West 51st Street à New York, Etat de New York (Etat
Unis d'Amérique),
repr. par MM. J. & M. Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Emulsions d'halogénuré d'argent conte
nant des agents anti-voile,
qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de bre
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 juillet 1964 au
nom de F. Dersch et S.L. Paniccia dont elle est l'ayant d

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 août 1965.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

667153

La société dite : GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION

à New York - Etats Unis d'Amérique -

Emulsions d'halogénure d'argent
contenant des agents anti-voile.

Convention Internationale : Demande de brevet des Etats Unis
d'Amérique déposée le 20 juillet 1964 par Monsieur Fritz Dersch
et Madame Sally Louise Paniccia dont la demanderesse est
l'ayant droit.

La présente invention concerne, d'une manière générale,
des matériels photographiques contenant des émulsions photosen-
sibles d'halogénure d'argent et, en particulier, des émulsions
stabilisées d'halogénure d'argent ayant une plus faible tenden-
ce à la formation d'un voile sans entraîner une importante
réduction de sa photosensibilité.

On sait que les émulsions photosensibles, comme par exemple
les émulsions de gélatine et d'halogénure d'argent, sont sujet-
tes à la formation d'un voile. Le voile en général et le voile
chimique en particulier sont un dépôt uniforme d'argent s'éten-
dant sur l'image et la cachant entièrement ou partiellement; ce
voile est dû à diverses causes, notamment la nature de l'émul-

D

667153

sion, son âge et les conditions dans lesquelles elle a été conservée, la nature du révélateur, les impuretés de la solution révélatrice, ainsi que la durée et la température du développement. En outre, la formation d'un voile chimique est également favorisée lorsqu'on emploie des agents actifs tels que le métol dans une solution concentrée ou lorsqu'on les utilise en présence d'un excès d'alcali. De même, l'oxydation de certains agents révélateurs tels que le métol et d'hydroquinone exerce un puissant effet formateur de voile.

Bien que, jusqu'à présent, on ait suggéré un grand nombre d'agents anti-voile et de stabilisants empêchant efficacement une augmentation de la formation du voile et, par conséquent, stabilisant ou contrôlant les qualités de conservation des émulsions photosensibles d'halogénure d'argent, la plupart de ces composés diminuent la sensibilité des émulsions d'halogénure d'argent et réduisent l'aptitude à la sensibilisation optique ou à la sensibilisation des colorants des émulsions.

En conséquence, un objet principal de la présente invention est de prévoir des stabilisants ou des agents inhibiteurs de voile ayant tendance à empêcher la formation d'un voile chimique dans des émulsions photosensibles d'halogénure d'argent.

Un autre objet est de prévoir, pour des émulsions photosensibles d'halogénure d'argent, des stabilisants ou des agents anti-voile ne diminuant pas sensiblement la sensibilité des émulsions d'halogénure d'argent.

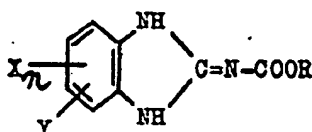
Un autre objet encore est de prévoir un stabilisant ou un agent anti-voile qui, lorsqu'il est ajouté à de la gélatine photographique ou à une émulsion photographique, empêche la perte de vitesse de l'émulsion au cours de sa conservation.

Un autre objet est de prévoir, pour des émulsions photosensibles d'halogénure d'argent, des stabilisants ou des agents anti-voile ne réduisant pas la sensibilité à la lumière d'une

grande longueur d'onde, influencée par la présence de colorants sensibilisateurs.

D'autres objets et avantages ressortiront de la description détaillée ci-après.

On a trouvé que l'on pouvait aisément réaliser les objets ci-dessus en associant intimement, aux émulsions d'halogénure d'argent, certains esters alcoylliques d'acides benzimidazole-carbamiques de formule générale :



dans laquelle X représente de l'hydrogène, un radical halo, comme par exemple un radical chloro, fluoro, bromo ou iodo, ainsi que des radicaux alcoyles ou alcoxy contenant moins de 7 atomes de carbone dans le groupe alcoyle, n est un nombre entier positif inférieur à 4, R représente de l'hydrogène et des radicaux d'hydrocarbures aliphatiques, tandis que Y représente de l'hydrogène, un radical chloro, nitro, méthyle ou éthyle et les radicaux R.

Bien que la formule générale ci-dessus indique la classe d'acides benzimidazole-carbamiques pouvant intervenir pour produire les effets anti-voile observés, on pense généralement que ces effets sont attribuables à la présence, dans les émulsions d'halogénure d'argent, de la structure benzimidazole et qu'ils ne dépendent pas nécessairement de la longueur ou de la configuration particulière des substituants X, Y et R, encore que leur présence dans le noyau ne peut être totalement négligée.

Parmi les composés rentrant dans le cadre de la formule générale ci-dessus, il y a, par exemple :

- l'ester méthylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
- l'ester éthylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
- l'ester propylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique

667153

l'ester isopropylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester butylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester isobutylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester tert.-butylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester amylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester isoamylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester hexylique de l'acide benzimidazole-2-carbamique
l'ester hexylique de l'acide 5-méthyl-6-nitrobenzimidazole-2-carbamique
l'ester propylique de l'acide 4,6-dichlorobenzimidazole-2-carbamique
l'ester méthylique de l'acide 5-fluorobenzimidazole-2-carbamique
l'ester éthylique de l'acide 4-nitrobenzimidazole-2-carbamique
l'ester amylique de l'acide 4,7-dichloro-5-méthyl-benzimidazole-2-carbamique
l'ester isopropylique de l'acide 5,7-diméthyl-4-chloro-benzimidazole-2-carbamique
l'ester méthylique de l'acide 5-méthoxy-benzimidazole-2-carbamique
l'ester butylique de l'acide 4,5,6,7-tétrachlorobenzimidazole-2-carbamique
l'ester méthylique de l'acide 5,6-dichloro-4-isopropoxy-benzimidazole-2-carbamique
l'ester éthylique de l'acide 5-bromo-6-butyl-benzimidazole-2-carbamique
l'ester isobutylique de l'acide 4,5,6,7-tétraméthyl-benzimidazole-2-carbamique.

On obtient des effets avantageux dans la réduction du voile lorsqu'on incorpore, aux émulsions d'halogénure d'argent, des solutions de l'agent anti-voile comme "produits finals de mûrissage" ou "produits finals de revêtement". Les "produits finals de mûrissage" sont ajoutés au cours de l'étape de mûrissage ou d'augmentation de sensibilité du procédé de préparation de l'émulsion, tandis que les "produits finals de revêtement" sont ajoutés à l'émulsion d'halogénure d'argent immédiatement avant d'appliquer l'émulsion sur un support approprié, comme par exemple du papier, du verre ou un film.

667153

L'addition des agents anti-voile peut également être effectuée avant, pendant ou après l'addition du sel d'argent soluble à l'halogénure soluble, en présence d'un support ou d'un colloïde approprié tel que la gélatine, l'alcool polyvinylique, la caséine solubilisée, l'albumine et analogues.

Les agents anti-voile de la présente invention peuvent éventuellement être employés également comme composants de la solution révélatrice.

La quantité des agents anti-voile employés comme additifs aux émulsions photosensibles varie entre environ 0,1 et environ 50 milligrammes d'agent anti-voile pour 0,6 mole d'halogénure d'argent. Lorsqu'on emploie les agents anti-voile comme "produits finals de mûrissement", on a trouvé qu'il était avantageux de les employer dans des quantités comprises entre environ 0,1 et environ 25 mg pour 0,6 mole d'halogénure d'argent tandis que, lorsque les agents anti-voile sont employés dans des produits finals de revêtement, on a trouvé qu'il était avantageux d'employer des quantités comprises entre environ 0,5 et environ 50 mg d'agent anti-voile pour 0,6 mole d'halogénure d'argent. Evidemment, l'acquisition des caractéristiques optima dans les intervalles décrits ci-dessus dépend, en partie, du type d'émulsion employée et ces caractéristiques peuvent être aisément déterminées dans chaque cas.

Dans certains cas, on a trouvé qu'il était avantageux d'appliquer les agents anti-voile de la présente invention à des couches adjacentes, par exemple, dans une sous-couche séparée ou dans la surface anti-abrasive de gélatine. A titre de variante, on a trouvé qu'il était avantageux, dans certains cas, d'appliquer les agents anti-voile de la présente invention dans un ou dans tous les bains de traitement ou encore dans des bains préalables ou des bains postérieurs.

On a également trouvé que les agents anti-voile de l'inven-

V)

667153

tion pouvaient être employés d'une manière compatible en combinaison avec d'autres agents anti-voile et d'autres stabilisants connus, avec des sensibilisateurs au soufre, de réduction, de métaux et de métaux nobles, ainsi qu'en combinaison avec des polyoxalcoylène-polyols, leurs dérivés, les polyvinyl-pyrrolidones et autres accélérateurs.

Les exemples suivants illustrent la mise en oeuvre de la présente invention.

Exemple I

De la manière habituelle, on a préparé une émulsion d'halogénure d'argent dans de la gélatine contenant 2% d'iodure d'argent et 98% de bromure d'argent et on a porté cette émulsion à sa photosensibilité maximum. On l'a ensuite préparée pour le revêtement et on y a ajouté des produits finals, comme par exemple des colorants sensibilisateurs et des agents de durcissement. Comme agent anti-voile et stabilisant, on a ajouté, à l'émulsion, une solution à 0,1% d'ester éthylique d'acide benzimidazole-2-carbamique.

On a appliqué les échantillons d'émulsion ainsi préparés sur une base appropriée d'ester de cellulose et on les a séchés. On a ensuite exposé des échantillons de ces revêtements de film dans un sensitomètre du type I B et on les a développés dans un révélateur de la composition suivante :

Métol	1,5 gramme
Sulfite de sodium (anhydre)	45 grammes
Bisulfite de sodium	1 gramme
Hydroquinone	3 grammes
Carbonate de sodium (monohydraté)	6 grammes
Bromure de potassium	0,8 gramme
Eau, pour compléter à	1 litre.

667153

Quantité de composé utilisé (par kg d'émulsion)	Vitesse relative à un développement de 3 minutes	Voile à un développement de 12 minutes	Voile au four à un développement de 3 minutes	Vitesse au four à un développement de 3 minutes
0	100	0,52	0,60	82
0,25 mg	100	0,32	0,34	98
0,5 mg	103	0,26	0,31	124
1 mg	118	0,30	0,32	100

Exemple II

De façon connue dans la technique, on a appliqué, sur une base de film, une émulsion d'halogénure d'argent dans de la gélatine, contenant 2% d'iodure d'argent et 98% de bromure d'argent. Après le revêtement, on y a appliqué, comme couche anti-abrasive, une solution contenant 20 g de gélatine dans 1 litre de H₂O et une solution à 0,1% d'ester éthylique d'acide benzimidazole-2-carbamique. Après séchage, on a exposé des échantillons de film et on les a traités comme décrit à l'exemple I. Les échantillons ne présentaient aucune perte de vitesse dans des tests de conservation au four avec une réduction de voile de 0,02, contre une perte de vitesse de 100 à 88 avec les stabilisants utilisés actuellement.

Exemple III

On a préparé une émulsion et on l'a appliquée comme décrit à l'exemple I, mais on a effectué le développement à une température de 105°F (40°C). Dans ce cas, l'échantillon type ne contenant pas d'agent anti-voile a formé un voile de 0,48 alors qu'en utilisant 1 mg d'ester éthylique par kg d'émulsion, il ne s'est formé qu'un voile de 0,28 avec une plus faible perte de vitesse que dans l'échantillon type.

Les agents anti-voile assurant des effets avantageux lorsqu'ils sont incorporés à des émulsions photosensibles d'halogénure d'argent, peuvent être aisément préparés par des procédés connus, comme par exemple ceux décrits dans le Brevet Américain

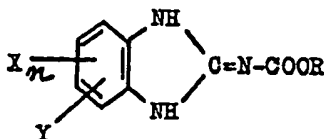
667153

N° 3.010.968, publié le 28 novembre 1961.

L'homme de métier reconnaîtra diverses modifications de l'invention. Par exemple, il est évident qu'au lieu des composés des exemples spécifiques, on peut employer l'un ou l'autre des composés précités en obtenant des résultats analogues. C'est pourquoi, il est entendu que l'invention ne sera limitée que par le cadre des revendications ci-après.

RE V E N D I C A T I O N S .

1.- Matériel photographique photosensible comprenant une émulsion photosensible d'halogénure d'argent, un support pour cette émulsion et un agent anti-voile caractérisé par la formule générale :



dans laquelle X représente un membre du groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux chloro, fluoro, bromo, iodo, alcoyles et alcoxy contenant moins de 7 atomes de carbone dans le groupe alcoyle, n est un nombre entier positif inférieur à 4, R représente un membre choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux d'hydrocarbures aliphatiques, tandis que Y représente un membre choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux chloro, nitro, méthyle, éthyle et R.

2.- Matériel suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent anti-voile est situé dans l'émulsion d'halogénure d'argent.

3.- Matériel suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent anti-voile est situé dans une couche adjacente à l'émulsion d'halogénure d'argent.

4.- Matériel photographique photosensible comprenant une émulsion photosensible d'halogénure d'argent et un support